

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協定条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C08J 5/18, C08G 61/08, B32B 27/00, B29C 61/06, 55/12	A1	(11) 国際公開番号 WO00/29469 (43) 国際公開日 2000年5月25日(25.05.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06429 (22) 国際出願日 1999年11月18日(18.11.99) (30) 優先権データ 特願平10/327978 1998年11月18日(18.11.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 石丸一世(ISHIMARU, Issei)(JP/JP) 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP) 小西裕一郎(KONISHI, Yuichiro)(JP/JP) 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティー401号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: HEAT-SHRINKABLE FILM (54) 発明の名称 熱収縮性フィルム (57) Abstract A single- or multilayer heat-shrinkable film comprising a layer of a thermoplastic resin material comprising an alicyclic polymer having alicyclic repeating units (a) 10 wt.% or more of which are accounted for by cyclic repeating units (b) not containing a norbornane ring structure. The film is excellent in heat shrinkability, mechanical strength (tensile strength, film impact), and moisture resistance.		

(57)要約

単層または多層の熱収縮性フィルムにおいて、脂環式構造からなる繰り返し単位(a)を有し、該繰り返し単位(a)中のノルボルナン環構造を有しない環構造の繰り返し単位(b)の割合が10重量%以上である脂環式構造含有重合体を含有する熱可塑性樹脂材料層を有する、熱収縮性、機械的強度（引張強度、フィルムインパクト）、及び防湿性に優れた熱収縮性フィルム。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	セントビンセント・グレンディン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CA	カナダ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	KE	ケニア	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ	KR	韓国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ			RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

明細書

熱収縮性フィルム

5

技術分野

本発明は、熱収縮性、機械的強度（引張強度、フィルムインパクト）、及び防湿性に優れた単層または多層の熱収縮性フィルムに関し、さらに詳しくは、熱収縮後のフィルムインパクト及び防湿性の低下が顕著に抑制された熱収縮性フィルムに関する。本発明の熱収縮性フィルムは、食品、医薬品などの分野において、熱収縮包装用の包装材料として適している。また、本発明は、該熱収縮性フィルムにより被包装体を熱収縮包装してなる包装体に関する。

背景技術

15 包装分野においては、包装材料として、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの熱可塑性樹脂からなる単層または多層の熱収縮性フィルムが広く使用されている。熱収縮性フィルムとは、被包装体を一担ラフに包み、次に、例えば、熱風トンネルや熱水等による加熱処理を行うことにより、フィルム自体に生じる収縮力を利用して収縮させ、被包装体に対してタイトな包装を行うことができるフィルムであり、特に食品業界などでは多くの食品に使用されている。また、熱収縮性フィルムは、容器の開封防止用シール包装や熱収縮性ラベル材料などとしても使用されている。

25 近年、環境問題を視野にとらえ、包装分野においても廃棄物の焼却時に有害ガスを発生させるような塩化ビニルをはじめとするハロゲン含有樹脂の別材料への切り替えが切望されており、包装材料の

主流は上記ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系材料となっている、ところが、食品や医薬品の分野においては、被包装材料の種類、形状、使用方法等の多様化の影響から、包装材料に要求される特性も、高度の耐熱性、防湿性、耐薬品性、透明性、
5 機械強度などが要求されているため、ポリオレフィン系材料では充分に対応することができないという問題があった。

一方、熱可塑性ノルボルネン系樹脂などに代表される脂環式構造含有重合体は、耐熱性、透明性、防湿性、耐薬品性等の諸特性が優れているため、食品や医薬品の包装分野に好適であることは従来から知られている。
10

例えば、特開平 8 - 1 6 5 3 5 7 号公報には、環状オレフィン系樹脂を二軸延伸してなる熱収縮性フィルムが開示されている。該公報には、環状オレフィン系樹脂として、ノルボルネン系モノマーの付加重合体、開環重合体、及びそれらの水素添加物やグラフト変性
15 物などが広く例示されている。しかし、この公報に具体的に示されている環状オレフィン系樹脂は、エチレンとテトラシクロドデセン（TCD）とのランダム共重合体だけである。より具体的に、該公報の実施例には、エチレン・TCDランダム共重合体を二軸延伸した熱収縮性フィルム（実施例 1）、エチレン・TCDランダム共重
20 合体とエチレン・プロピレンランダム共重合体とのブレンド物を二軸延伸した熱収縮性フィルム（実施例 2）、エチレン・TCDランダム共重合体とエチレン・4-メチルペンテン-1ランダム共重合体とのブレンド物を二軸延伸した熱収縮性フィルム（実施例 3）が記載されているだけである。

25 前記公報に具体的に示されているこれらの熱収縮性フィルムは、熱収縮性（シュリンク特性）、防湿性、機械的強度に優れ、さらに

は剛性が高く内容物を挿入しやすいなどの特性を有しているが、これらの特性の評価は、熱収縮前のフィルムについてのものである。本発明者らの研究結果によれば、該公報に具体的に示されている熱収縮性フィルムのフィルムインパクト及び防湿性（水蒸気透過性）
5 は、熱収縮前には良好であるものの、熱収縮後には著しく低下することが判明した。また、これらの熱収縮性フィルムは、引張強度も充分ではない。

特開平 8 - 4 1 1 7 8 号公報には、ジシクロペンタジエン類とテトラシクロドデセン類との開環共重合体水素添加物を延伸したシートまたはフィルムが開示されている。しかし、該公報の実施例に具体的示されているのは、前記水素添加物を延伸倍率 1. 2 0 倍で
10 1 軸延伸した厚さ 5 0 0 μ m のシートであり、充分な熱収縮性を有する熱収縮性フィルムではない。該公報には、該延伸シートは、ポイドやフィッシュアイなどの欠陥、カール、ねじれ、波打ちなどの
15 外形不良がなく、光線透過率が高く、透湿度やガス透過度も小さいことが示されている。しかし、該公報には、該延伸シートが熱収縮性に優れることについての記載がなく、当然のことながら、熱収縮後の防湿性やフィルムインパクトの低下が著しく小さいことを示唆する記載はない。

20 熱収縮性フィルムにおいて、特性上重要なのは、熱収縮性を除くと、むしろ熱収縮後の特性の方である。例えば、熱収縮包装後に、フィルムインパクトなどの機械的強度が低下したり、透湿度が低下すると、包装材料として要求される諸特性を充分に発揮することができない。

25 以上のように、従来、耐熱性、透明性、耐薬品性に加えて、熱収縮性に優れ、さらには、高度の防湿性、機械強度に優れ、熱収縮後

においても、それらの諸特性の低下が著しく小さい熱収縮性フィルムは見出されていなかった。

発明の開示

5 本発明の目的は、熱収縮性、機械的強度（引張強度、フィルムインパクト）、及び防湿性に優れた単層または多層の熱収縮性フィルムを提供することにある。

特に、本発明の目的は、熱収縮後のフィルムインパクト及び防湿性の低下が顕著に抑制された熱収縮性フィルムを提供することにある。
10 る。

また、本発明の目的は、これらの優れた諸特性を有する熱収縮性フィルムを、脂環式構造からなる繰返し単位を有する脂環式構造含有重合体を樹脂材料として得ることにある。

本発明の他の目的は、このような優れた諸特性を有する熱収縮性
15 フィルムで熱収縮包装してなる包装体を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、特定の脂環式構造を有する繰返し単位を一定割合で含有する脂環式構造含有重合体を単独で、あるいは他の重合体とのブレンド物として使用し、延伸フィルムを作成したところ、耐熱性、透明性、耐薬
20 品性、防湿性、機械強度、及び熱収縮性に優れ、しかも熱収縮後の防湿性及びフィルムインパクトが初期（熱収縮前）値と比較して殆ど低下することがない熱収縮性フィルムの得られることを見いだした。本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

本発明によれば、単層または多層の熱収縮性フィルムにおいて、
25 脂環式構造からなる繰返し単位(a)を有し、該繰返し単位(a)中のノルボルナン環構造を有しない環構造の繰返し単位(b)の割合

が10重量%以上である脂環式構造含有重合体(A)を含有する熱可塑性樹脂材料層を有することを特徴とする熱収縮性フィルムが提供される。

本発明の熱収縮性フィルムは、熱収縮後のフィルムインパクト保持率が70%以上で、かつ、熱収縮後の透湿度増加率が1.20以下であり、従来技術で知られている環状オレフィン系樹脂の二軸延伸フィルムと比べて、熱収縮後の透湿性や機械的強度が顕著に改善されている。

また、本発明によれば、該熱収縮性フィルムにより被包装体を熱収縮包装してなる包装体を提供される。

発明を実施するための最良の形態

1. 脂環式構造含有重合体

本発明で使用される脂環式構造含有重合体とは、主鎖及び／または側鎖に脂環式構造を有する樹脂であり、機械強度や耐熱性などの観点から、主鎖に脂環式構造を含有するものが好ましい。

重合体の脂環式構造としては、飽和環状炭化水素（シクロアルカン）構造、不飽和環状炭化水素（シクロアルケン）構造などが挙げられるが、機械強度や耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造が好ましく、中でもシクロアルカン構造が最も好ましい。

脂環式構造を構成する炭素原子数は、格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲である。脂環式構造を構成する炭素原子数がこの範囲にあるときに、機械強度、耐熱性、フィルム成形性などの特性が高度にバランスされる。

- 本発明に使用される脂環式構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位(a)の割合は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。脂環式構造含有重合体中の脂環式
- 5 構造を有する繰り返し単位(a)の割合がこの範囲にあることが、フィルムの透明性及び耐熱性の観点から好ましい。脂環式構造からなる繰り返し単位(a)以外のその他の繰り返し単位としては、特に限定されず、使用目的に応じて適宜選択することができるが、具体例としては、ビニル系化合物の繰り返し単位を挙げることができる。
- 10 その他の繰り返し単位は、脂環式構造含有重合体の全繰り返し単位中、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。

- 本発明に使用される脂環式構造含有重合体は、脂環式構造からなる繰り返し単位(a)を有し、かつ該繰り返し単位(a)中のノルボルナン環構造を有しない環構造の繰り返し単位(b)の割合が10重量%
- 15 以上であることが必要である。脂環式構造からなる繰り返し単位(a)中のノルボルナン環構造を有しない環構造の繰り返し単位(b)の割合は、好ましくは15重量%以上、より好ましくは30重量%以上であり、その上限は100重量%である。脂環式構造からなる繰り
- 20 返し単位(a)中のノルボルナン環構造を有しない環構造の繰り返し単位(b)の割合が少なすぎると、熱収縮性フィルムの引張強度が低下し、さらに重要なことは、熱収縮後のフィルムインパクトと防湿性の低下が著しくなる。

- こうした脂環式構造含有重合体の具体例としては、例えば、(1)
- 25 ノルボルネン系重合体、(2) 単環の環状オレフィン系重合体、(3) 環状共役ジエン系重合体、(4) ビニル脂環式炭化水素系重合体、及

び(5) これらの水素添加物などが挙げられる。

これらの中でも、ノルボルネン系重合体、環状共役ジエン系重合体、及びこれらの水素添加物が好ましく、ノルボルネン系重合体とその水素添加物から選ばれる熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、耐熱性、機械強度の点からより好ましい。

(1) 熱可塑性ノルボルネン系樹脂

本発明に使用される熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、格別な制限はなく、例えば、特開平3-14882号公報や特開平3-122137号公報などに開示されている公知のノルボルネン系モノマーを用いて得ることができる。より具体的には、ノルボルネン系モノマーの開環(共)重合体、ノルボルネン系モノマーの付加共重合体(特にノルボルネン系モノマーとビニル化合物の付加共重合体)、及びこれらの水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系モノマーの開環(共)重合体の水素添加物が、耐熱性、機械強度、成形性などの諸物性の観点から特に好ましい。

本発明に使用される熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、これらの中でも、脂環式構造からなる繰返し単位(a)中のノルボルナン環構造を有しない環構造の繰返し単位(b)の割合が10重量%以上のものである。ノルボルナン環構造について以下に説明する。

ノルボルナンは、式(1)



(1)

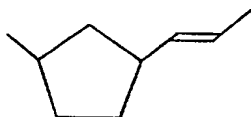
で表される二環系の橋かけ環式飽和炭化水素である。このような環構造をノルボルナン環構造という。

ノルボルネンは、式(2)



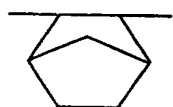
(2)

で表される二環系の橋かけ環式不飽和炭化水素（環状オレフィン）である。ノルボルネンが開環重合すると、式(3)



(3)

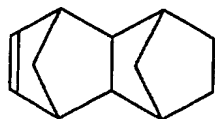
- 5 で表される繰り返し単位が形成され、橋かけ環式構造がなくなり、主鎖に炭素－炭素二重結合が形成される。この二重結合を水素添加すると、飽和重合体を得られる。これに対して、ノルボルネンが付加重合すると、式(4)



(4)

- 10 で表される繰り返し単位が形成され、該繰り返し単位は、ノルボルナン環構造を有することになる。

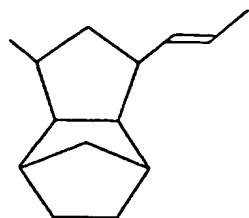
テトラシクロドデセンは、式(5)



(5)

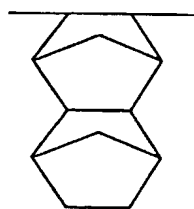
で表される環状オレフィンである。テトラシクロドデセンが開環重

- 15 合すると、式(6)



(6)

で表される繰り返し単位が形成され、該繰り返し単位は、1個のノルボルナン環構造を有することになる。テトラシクロドデセンが付加重合すると、式(7)



(7)

5

で表される繰り返し単位が形成され、該繰り返し単位は、2個のノルボルナン環を有することになる。

このように、ノルボルネン系モノマーの種類と共重合割合、重合方式により、脂環式構造からなる繰り返し単位(a)中のノルボルナン環構造を有しない環構造の繰り返し単位(b)の割合、またはノルボルナン環構造を有する繰り返し単位の割合が決定される。

例えば、橋かけ環式構造として1個のノルボルネン環を有するノルボルネン系モノマーの開環重合体及びその水素添加物は、繰り返し単位中にノルボルナン環構造を持たない。したがって、開環共重合体とその水素添加物においては、橋かけ環式構造として1個のノルボルネン環を有するノルボルネン系モノマーの共重合割合を調節することにより、脂環式構造からなる繰り返し単位(a)中のノルボルナン環構造を有しない環構造の繰り返し単位(b)の割合を調節することができる。ノルボルネン系モノマーの付加共重合体の場合は、例えば、共重合モノマーのシクロオレフィンなどの共重合割合を調

20

節することにより、脂環式構造からなる繰り返し単位(a)中のノルボルナン環構造を有しない環構造の繰り返し単位(b)の割合を調節する。

橋かけ環式構造としてノルボルネン環構造が一つのノルボルネン系モノマーとしては、ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン (慣用名: ノルボルネン)、5-メチル-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、5, 5-ジメチル-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、5-エチル-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、5-プロペニル-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニル-ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン、ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト、ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水

物、5-ヒドロキシメチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-*i*-プロピル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシー-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エンなどのノルボルネン類；

トリシクロ[4.3.1^{2,5}.0^{1,6}]-デカ-3,7-ジエン(慣用名：ジシクロペンタジエン)、そのアルキル、シクロアルキル、アルキレン、アルキリデン、アリール、極性基などによる置換体などのジシクロペンタジエン類；

トリシクロ[4.3.1^{2,5}.0^{1,6}]-デカ-3-エン、トリシクロ[4.4.1^{2,5}.0^{1,6}]-ウンデカ-3,7-ジエン若しくはトリシクロ[4.4.1^{2,5}.0^{1,6}]-ウンデカ-3,8-ジエン及びこれらの部分水素添加物(またはシクロペンタジエンとシクロヘキセンの付加物)であるトリシクロ[4.4.1^{2,5}.0^{1,6}]-ウンデカ-3-エン；

テトラシクロ[7.4.1^{10,13}.0^{1,9}.0^{2,7}]-トリデカ-2,4,6-11-テトラエン(慣用名メタノテトラヒドロフルオレン)、そのアルキル、シクロアルキル、アルキレン、アルキリデン、アリール、極性基などによる置換体などのメタノテトラヒドロフルオレン類；

テトラシクロ [8 . 4 . 1 1 1 , 1 4 . 0 1 , 1 0 . 0 3 , 8] - テトラデ
カー 3 , 5 , 7 , 1 2 - 1 1 - テトラエン (慣用名メタノヘキサヒ
ドロアントラセン) 、 そのアルキル、シクロアルキル、アルキレン、
アルキリデン、アリアル、極性基などによる置換体などのメタノヘ
5 キサヒドロアントラセン類 ;
などが挙げられる。

これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは
2 種以上を組み合わせ用いられる。橋かけ環式構造として 1 つの
ノルボルネン環構造を有するノルボルネン系モノマーは、ノルボル
10 ネン系モノマーの開環 (共) 重合体とその水素添加物の合成におい
て、通常 1 0 重量 % 以上、好ましくは 1 5 重量 % 以上、より好まし
くは 3 0 重量 % 以上の割合で用いられ、その上限は、 1 0 0 重量 %
である。

橋かけ環式構造として 1 個のノルボルネン環構造以外にノルボル
15 ナン環構造や他のノルボルネン環構造などを有するノルボルネン系
モノマーとしては、テトラシクロ [4 . 4 . 1 2 , 5 . 1 7 , 1 0 . 0]
ードデカー 3 - エン (慣用名テトラシクロドデセン) 、 8 - メチル
ーテトラシクロ [4 . 4 . 1 2 , 5 . 1 7 , 1 0 . 0] - ードデカー 3 - エ
ン、 8 - メチルーテトラシクロ [4 . 4 . 1 2 , 5 . 1 7 , 1 0 . 0] -
20 ドデカー 3 - エン、 8 - エチルーテトラシクロ [4 . 4 . 1 2 , 5 .
1 7 , 1 0 . 0] - ドデカー 3 - エン、 8 - メチリデンーテトラシクロ
[4 . 4 . 1 2 , 5 . 1 7 , 1 0 . 0] - ドデカー 3 - エン、 8 - エチリ
デンーテトラシクロ [4 . 4 . 1 2 , 5 . 1 7 , 1 0 . 0] - ドデカー 3
- エン、 8 - ビニルーテトラシクロ [4 . 4 . 1 2 , 5 . 1 7 , 1 0 . 0]
25 - ドデカー 3 - エン、 8 - プロペニルーテトラシクロ [4 . 4 . 1
2 , 5 . 1 7 , 1 0 . 0] - ドデカー 3 - エン、 8 - メトキシカルボニル

ーテトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] ードデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] ードデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] ードデカ-3-エン、8-カルボキシーテトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] ードデカ-3-エン、8-シクロペンチル-テトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] ードデカ-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] ードデカ-3-エン、8-シクロヘキセニル-テトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] ードデカ-3-エン、8-フェニル-テトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] ードデカ-3-エンなどのテトラシクロドデセン類；

ペンタシクロ [6. 5. 1^{1,8}. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - ペンタデカ-3, 10-ジエン、ペンタシクロ [7. 4. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{1,9}. 0^{2,7}] - ペンタデカ-4, 11-ジエン；
などが挙げられる。

これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いられる。

ノルボルネン系モノマーの開環（共）重合体は、ノルボルネン系モノマーを、開環重合触媒として、(i) ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒系、(ii) チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒系を用いて、溶媒中もしくは無溶媒で、通常、-50℃～100℃の重合温度、0～50

kg / cm^2 の重合圧力で開環（共）重合させることにより得ることができる。

これらの触媒系に、分子状酸素、アルコール、エーテル、過酸化
物、カルボン酸、酸無水物、酸クロリド、エステル、ケトン、含窒
5 素化合物、含硫黄化合物、含ハロゲン化合物、分子状ヨウ素、その
他のルイス酸などの第三成分を加えて、重合活性や開環重合の選択
性を高めることができる。

水素添加ノルボルネン系重合体は、常法に従って、開環（共）重
合体を水素添加触媒の存在下に水素により水素化する方法により得
10 ることができる。

ノルボルネン系モノマーとビニル系化合物との付加共重合体は、
例えば、モノマー成分を、溶媒中または無溶媒で、チタン、ジルコ
ニウムまたはバナジウム化合物と、有機アルミニウム化合物とから
なる触媒系の存在下で、通常、 $-50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の重合温度、 0
15 $\sim 50 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の重合圧力で共重合させる方法により得ることが
できる。

ビニル系化合物としては、共重合可能なものであれば、格別な制
限はないが、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペン
テン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-
20 -ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテ
ン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、
4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-
エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセ
ン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-
25 -エイコセンなどの炭素数2~20のエチレンまたは α -オレフィ
ン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジ

メチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；などが用いられる。これらのビニル系化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。

(2) 単環の環状オレフィン系重合体

10 単環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、特開昭64-66216号公報に開示されているシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系単量体の付加重合体を用いることができる。

(3) 環状共役ジエン系重合体

15 環状共役ジエン系重合体としては、例えば、特開平6-136057号公報や特開平7-258318号公報に開示されているシクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン系単量体を1, 2-または1, 4-付加重合した重合体及びその水素添加物などを用いることができる。

20 (4) ビニル脂環式炭化水素系重合体

ビニル脂環式炭化水素系重合体としては、例えば、特開昭51-59989号公報に開示されているビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサンなどのビニル脂環式炭化水素系単量体の重合体及びその水素添加物；特開昭63-43910号公報、特開昭64-1706号公報などに開示されているスチレン、 α -メチルスチレンなどのビニル芳香族系単量体の重合体の芳香環部分の水素添加物；

などを用いることができる。

本発明で使用する脂環式構造含有重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液（重合体が溶解しない場合はトルエン溶液）のゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法により測定したポリイソプレン換算の重量平均分子量で、通常、5,000～500,000、好ましくは8,000～200,000、より好ましくは10,000～100,000の範囲である。重量平均分子量がこの範囲にあると、熱収縮性フィルムの機械強度と成形加工性が高度にバランスするので、好適である。

本発明で使用する脂環式構造含有重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常、50～300℃、好ましくは60～200℃、より好ましくは70～150℃である。ガラス転移温度がこの範囲にあると、熱収縮性フィルムの耐熱性、熱収縮性、及び成形加工性が高度にバランスするので好適である。

本発明で使用する脂環式構造含有重合体のメルトフローレート（温度280℃、荷重2.16kgにおけるJIS K6719により測定）は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常、0.1～200g/10min、好ましくは0.5～150g/10min、最も好ましくは1～100g/10minの範囲である。メルトフローレートが低すぎると、成形時に成形材料の加熱温度がより高温となるため、フィルム加工が困難な場合が生じ、高すぎると、フィルム成形時にフィルム切れを生じるなどの成形不良を発生する場合がある。よって、メルトフローレートが上記範囲にあると、熱収縮性フィルムの機械強度及び成形加工性が高度にバランスされて

好適である。

なお、これらの脂環式構造含有重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

2. 軟質重合体

- 5 本発明に使用される熱可塑性樹脂材料は、樹脂成分が前記脂環式構造含有重合体単独でもよいが、前記脂環式構造含有重合体に軟質重合体を配合した樹脂組成物である場合に、フィルムインパクトなどの機械強度、成形加工性、熱収縮性などが向上して好ましい。

- 10 本発明において、脂環式構造含有重合体に配合される軟質重合体とは、通常、30℃以下のガラス転移温度(T_g)を有する重合体のことを意味する。 T_g が複数存在する重合体や、 T_g と融点(T_m)の両方を有する重合体の場合には、最も低い T_g が30℃以下であれば、該軟質重合体に含まれる。

- 15 このような軟質重合体としては、(a) エチレンやプロピレンなどの α -オレフィンから主としてなるオレフィン系軟質重合体、(b) イソブチレンから主としてなるイソブチレン系軟質重合体、(c) ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンから主としてなるジエン系軟質重合体、(d) ノルボルネン、シクロペンテンなどの環状オレフィンから主としてなる軟質の環状オレフィン系開環重合体、(e) けい素-酸素結合を骨格とする軟質重合体(有機ポリシロキサン)、
20 (f) α 、 β -不飽和酸とその誘導体から主としてなる軟質重合体、(g) 不飽和アルコールおよびアミンまたはそのアシル誘導体またはアセタールから主としてなる軟質重合体、(h) エポキシ化合物の重合体、(i) フッ素系ゴム、(j) その他の軟質重合体、などが挙げら
25 れる。

これらの軟質重合体の具体例としては、例えば、(a) としては、

液状ポリエチレン、アタクチックポリプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、及び1-デセンなどの単独重合体；エチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体（EPDM）、エチレン・環状オレフィン共重合体、及びエチレン・プロピレン・スチレン共重合体などの共重合体が挙げられる。

(b) としては、ポリイソブチレン、イソブチレン・イソプレンゴム、イソブチレン・スチレン共重合体などが挙げられる。(c) としては、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの共役ジエンの単独重合体；ブタジエン・スチレンランダム共重合体、イソプレン・スチレンランダム共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体の水素添加物、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体などの共役ジエンのランダム共重合体；ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、イソプレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレン・ブロック共重合体などの共役ジエンと芳香族ビニル系炭化水素のブロック共重合体、及びこれらの水素添加物などが挙げられる。

(d) としては、ノルボルネン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどのノルボルネン系モノマー；シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテンなどのモノ環状オレフィン；のメタセシス開環重合体、及びその水素添加物が挙げられる。

(e) としては、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、ジヒドロキシポリシロキサン、などのシリコーンゴムなどが挙げられる。(f) としては、ポリブチルアクリレート、ポリブチル

メタクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリルモノマーの単独重合体；ブチルアクリレート・スチレン共重合体などのアクリルモノマーとその他のモノマーとの共重合体が挙げられる。

- 5 (g) としては、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニルなどの（エステル化）不飽和アルコールの単独重合体；酢酸ビニル・スチレン共重合体などの（エステル化）不飽和アルコールとその他のモノマーとの共重合体などが挙げられる。（h）としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エピクロルヒドリンゴム、などが挙げられる。

- (i) としては、フッ化ビニリデン系ゴム、四フッ化エチレンープロピレンゴムなどが挙げられる。（j）としては、天然ゴム、ポリペプチド、蛋白質、及び特開平 8 - 7 3 7 0 9 号公報記載のポリエステル系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、
15 ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

これらの軟質重合体は、架橋構造を有したものであってもよく、また、変性により官能基を導入したものであってもよい。

- 本発明においては、上記軟質重合体の中でも（a）、（b）、（c）の
20 軟質重合体が、特にゴム弾性に優れ、機械強度、柔軟性、分散性に優れるために、フィルムインパクト、成形加工性、熱収縮性、透明性、耐薬品性等が向上して好ましい。なかでも、（c）のジエン系軟質重合体が好ましく、さらに、共役ジエン結合単位の炭素－炭素不飽和結合が水素添加されたジエン系軟質重合体の水素添加物がより
25 好ましい。このような軟質重合体の具体例としては、例えば、ポリブタジエンなどの単独重合体の水素添加物；ブタジエン・スチレン

共重合体などのランダム共重合体の水素添加物；ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合、イソプレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレン・ブロック共重合体などのブロック共重合体の水素添加物；などが挙げられる。

本発明において、熱可塑性樹脂材料の軟質重合体の配合割合は、脂環式構造含有重合体の本来の特性を損なわない範囲であって、かつフィルムインパクト、成形加工性等の向上が可能である範囲で適宜決定される。この配合割合は、脂環式構造含有重合体 100 重量部に対して、通常 0.01 ~ 200 重量部、好ましくは 0.05 ~ 100 重量部、さらに好ましくは 0.1 ~ 50 重量部である。

なお、これらの軟質重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

本発明において、軟質重合体は、そのまま脂環式構造含有重合体と混練して熱収縮性フィルムの製造に使用することもできるが、例えば、まず脂環式構造含有重合体に軟質重合体が分散している混練物を調製し、さらにこの混練物を有機過酸化物で処理することにより、混練物中の脂環式構造含有重合体と軟質重合体との間に架橋構造を形成させてもよい。

ここで使用される有機過酸化物の例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類；1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンの2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタンなどのパーオキシケタール類、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシ

ドなどのヒドロパーオキシド類；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン（商品名：パーヘキサ25B）、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシ-3などのジアルキルパーオキシド、
5 ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサンなどのパーオキシエステル類；などを挙げるることができる。

10 有機過酸化物の配合割合は、脂環式構造含有重合体と軟質重合体とからなる樹脂成分の合計量100重量部に対して、通常0.01～1重量部、好ましくは0.05～0.5重量部である。

架橋効率を高める目的で、有機過酸化物により処理する際に、ラジカル重合性の官能基を分子内に2個以上有する化合物を架橋促進
15 剤として含有させると、耐衝撃性に優れた熱収縮性フィルムが得られるので好ましい。

架橋促進剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、アクリル酸ビニル、メタアクリル酸ビニルなどを挙げるることができる。これらの架橋促進剤は、脂環式構造含有重合体と軟質重合体とからなる樹脂
20 成分の合計量100重量部に対して、通常1重量部以下、好ましくは0.1～0.5重量部の割合で使用される。

3. その他の成分

本発明に使用される熱可塑性樹脂材料中には、脂環式構造含有重合体と軟質重合体以外にも、必要に応じて、その他の成分を配合す
25 ることができる。その他の成分としては、その他のポリマー、酸化防止剤、その他の配合剤などが挙げられる。その他の配合剤につい

ては、一般の樹脂工業で通常使用されるものであれば格別な限定はなく、例えば、紫外線吸収剤、光安定剤、近赤外線吸収剤、染料や顔料などの着色剤、アルコール性化合物、可塑剤、帯電防止剤、充填剤などを挙げるができる。

5 (1) その他のポリマー

その他のポリマーとしては、格別な限定はなく、その他の非晶性樹脂や結晶性樹脂を用いることができるが、熱収縮性フィルムの機械的強度、防湿性の観点からは、特に結晶性樹脂を用いることが好ましい。

10 その他の非晶性樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート・スチレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリル・スチレン共重合体、ハイインパクトポリスチレン（HIPS）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンエーテルなどが挙げられる。これらの中
15 でも、熱収縮性フィルムの防湿性、機械強度等の観点から、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、ポリフェニレンエーテルが好ましい。

20 結晶性樹脂とは、上記非晶性樹脂として例示された一部の樹脂を含むものであるが、熱測定において結晶融点が観測され得るものとして区別される。その具体例としては、例えば、直鎖状または分岐状の高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンなどのポリエチレン系結晶性樹脂；直鎖状または分岐状の高
25 密度ポリプロピレン、低密度ポリプロピレンなどのポリプロピレン系結晶性樹脂；ポリメチルペンテン、ポリブテン、ポリメチルブテ

ン、ポリメチルヘキセン、ポリビニルナフタレン、ポリキシレンなどからなる群で示されるポリオレフィン系結晶性樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、芳香族ポリエステルなどからなる群で示されるポリエステル系結晶性樹脂；ナイロンー6、ナイロンー66、ナイロンー12、ポリアミドイミドなどからなる群で示されるポリアミド系結晶性樹脂；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどからなる群で示されるフッ素系結晶性樹脂；ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、シンジオタクチックポリスチレン、ポリオキシメチレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、セルロース、アセタール樹脂、塩素化ポリエーテル、エチレンー酢酸ビニル共重合体、液晶ポリマー（芳香族多環縮合系ポリマー）などの結晶性樹脂が挙げられる。

これらの中でも、熱収縮性フィルムの防湿性、機械強度の観点から、ポリオレフィン系結晶性樹脂、ポリエステル系結晶性樹脂、ポリアミド系結晶性樹脂が好ましく、ポリオレフィン系結晶性樹脂が特に好ましい。さらに、この中でも、特に防湿性、機械強度等のバランスの観点から、ポリエチレン系結晶性樹脂、及びポリプロピレン系結晶性樹脂が好ましい。

本発明において、結晶性樹脂としては、樹脂全体が結晶化しているもののみではなく、部分的に結晶化しているものも含む。

（２）酸化防止剤

本発明においては、脂環式構造含有重合体に酸化防止剤を添加することが、熱収縮性フィルム成形時の耐熱性、成形加工性、及びフィルム自体の耐熱性の観点から好ましい。

酸化防止剤としては、格別な制限はないが、一般の樹脂工業で通

常使用されるフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤などが挙げられる。特にフェノール系酸化防止剤が、熱収縮性フィルムの耐熱性を優れたものとすることができるので、好ましい。

- 5 フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-*t*-アミル-6-(1-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレートなどのアクリレート系フェノール化合物; 2,
- 10 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、4,
- 15 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ビス(3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン、3,9-ビス(2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウン
- 20 デカン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニルプロピオネート)メタン]、トリ
- 25 エチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、トコフェノールなどの

アルキル置換フェノール系化合物；6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-2, 4-ビスオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルアニリノ)-2, 4-ビスオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルアニリノ)-2, 4-ビスオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルチオ-4, 6-ビス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-オキシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジンなどのトリアジン基含有フェノール系化合物；などが挙げられる。これらの中でも、アクリレート系フェノール化合物やアルキル置換フェノール系化合物が好ましく、アルキル置換フェノール系化合物が特にフィルムの耐熱性を優れたものとできる点において好ましい。

リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3, 5-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレンなどのモノホスファイト系化合物；4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル)-ジトリ

デシルホスファイト)、4, 4'-イソプロピリデンービス〔フェ
ニル-ジ-アルキル(C 1 2 ~ C 1 5)ホスファイト〕、4, 4'
-イソプロピリデンービス〔ジフェニルモノアルキル(C 1 2 ~ C
1 5)ホスファイト〕、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ジ
5 ートリデシルホスファイト-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、テ
トラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェ
ニレンジホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス
(イソデシルホスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライ
ルビス(ノニルフェニルホスファイト)、サイクリックネオペンタ
10 ンテトライルビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニルホスファイト)、
サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジメチルフェ
ニルホスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,
6-ジ-*t*-ブチルフェニルホスファイト)などのジホスファイト
系化合物などが挙げられる。これらの中でも、モノホスファイト系
15 化合物が好ましく、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリ
ス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-
ブチルフェニル)ホスファイトなどが特にフィルムの耐熱性を優れ
たものとしてできる点において好ましい。

イオウ系酸化防止剤は、例えば、ジラウリル3, 3-チオジプロ
20 ピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジス
テアリル3, 3-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル3,
3-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-
(β -ラウリル-チオ-プロピオネート)、3, 9-ビス(2-ド
デシルチオエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5,
25 5]ウンデカンなどを挙げることもできる。

ラクトン系酸化防止剤は、ラクトン構造を含む化合物ものであれ

ば特に限定はされないが、芳香族系のラクトン化合物が好ましい。
この中でもベンゾフラノン骨格を有するものがフィルムの耐熱性を
優れたものとできる点においてより好ましく、さらにアリール基を
置換基としてフラン環の側鎖に有する 3-アリールベンゾフラン-
5 2-オンがより好ましい。その一例として、例えば、5, 7-ジ-
第三ブチル-3-(3, 4-ジ-メチルフェニル)-3H-ベンゾ
フラン-2-オンを挙げることができる。

酸化防止剤の配合割合は、脂環式構造含有重合体 100 重量部に
対して、通常 0.0001~2.0 重量部、好ましくは 0.001
10 ~1.5 重量部、より好ましくは 0.01~1.0 重量部の範囲で
ある。脂環式構造含有重合体中の酸化防止剤の配合割合が過度に多
いと、分散不良となり、フィルムの透明性が低下し、逆に過度に少
ないと、フィルムの耐熱性に劣る場合がある。

(3) 紫外線吸収剤

15 紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メ
チルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル
-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベ
ンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキ
シフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,
20 5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾト
リアゾール、5-クロロ-2-(3, 5-ジ-t-ブチル-2-ヒ
ドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-
ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリア
ゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；4-t-ブチル
25 フェニル-2-ヒドロキシベンゾエート、フェニル-2-ヒドロキ
シベンゾエート、2, 4-ジ-t-ブチルフェニル-3, 5-ジ-

t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ- t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタリミジルメチル)フェノール、2-(2-ヒドロキシ-5-t-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールなどのベンゾエート系紫外線吸収剤；2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸3水和物、2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン、4-ドデカロキシ-2-ホドロキシベンゾフェノン、4-ベンジルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤；エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、2'-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどのアクリレート系紫外線吸収剤；[2, 2'-チオビス(4-t-オクチルフェノレート)]-2-エチルヘキシルアミンニッケルなどの金属錯体系紫外線吸収剤などが挙げられる。

20 (4) 光安定剤

光安定剤としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル ベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3, 5-ジ- t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、4-(3-(3, 5-ジ- t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオ

ニルオキシ) - 1 - [2 - [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] エチル] - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンなどのヒンダードアミン系光安定剤を挙げることができる。

5 (5) 近赤外線吸収剤

近赤外線吸収剤としては、例えば、シアニン系近赤外線吸収剤、ピリリウム系赤外線吸収剤、スクワリリウム系近赤外線吸収剤、クロコニウム系赤外線吸収剤、アズレニウム系近赤外線吸収剤、フタロシアニン系近赤外線吸収剤、ジチオール金属錯体系近赤外線吸収剤、ナフトキノン系近赤外線吸収剤、アントラキノン系近赤外線吸収剤、インドフェノール系近赤外線吸収剤、アジ系近赤外線吸収剤などが挙げられる。また、市販品の近赤外線吸収剤として、S I R - 1 0 3, S I R - 1 1 4, S I R - 1 2 8, S I R - 1 3 0, S I R - 1 3 2, S I R - 1 5 2, S I R - 1 5 9, S I R - 1 6 2
10 (以上、三井東圧染料製)、K a y a s o r b I R - 7 5 0, K a y a s o r b I R G - 0 0 2, K a y a s o r b I R G - 0 0 3, I R - 8 2 0 B, K a y a s o r b I R G - 0 2 2, K a y a s o r b I R G - 0 2 3, K a y a s o r b C Y - 2, K a y a s o r b C Y - 4, K a y a s o r b C Y - 9 (以上、
15 日本化薬製) 等を挙げることができる。

(6) 染料

染料としては、脂環式構造含有重合体中に均一に分散・溶解するものであれば特に限定されないが、本発明で用いられる脂環式構造含有重合体との相溶性が優る点で油溶性染料(各種C. I. ソルベ
25 ント染料)が広く用いられる。油溶性染料の具体例としてはThe Society of Dyers and Colourists

t s 社刊 Color Index vol. 3 に記載される各種の C. I. ソルベント染料が挙げられる。

(7) 顔料

顔料としては、例えば、ピグメントレッド 38 等のジアリリド系
5 顔料；ピグメントレッド 48：2、ピグメントレッド 53、ピグメントレッド 57：1 等のアゾレーキ系顔料；ピグメントレッド 144、ピグメントレッド 166、ピグメントレッド 220、ピグメントレッド 221、ピグメントレッド 248 等の縮合アゾ系顔料；ピグメントレッド 171、ピグメントレッド 175、ピグメントレッド 176、ピグメントレッド 185、ピグメントレッド 208 等のペンズイミダゾロン系顔料；ピグメントレッド 122 等のキナクリドン系顔料；ピグメントレッド 149、ピグメントレッド 178、ピグメントレッド 179 等のペリレン系顔料；ピグメントレッド 177 等のアントラキノ系顔料が挙げられる。

15 本発明方法により製造される熱収縮性フィルムに着色を必要とするときは、染料と顔料の何れでも使用でき、限定されるものではないが、高度な光透過性を要求される場合には、染料による着色が好ましい。また、紫外線吸収剤は、目視では黄色～赤色の色を示すこともあり、近赤外線吸収剤も目視では黒色の色を示すこともあるため、これらと染料とを厳密に区別する必要はなく、また、これらを
20 染料と組み合わせて使用してもよい。

(8) アルコール性化合物

アルコール性化合物としては、脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールのエステルあるいは部分エステル、脂肪族アルコール
25 のエーテル、多価アルコールのエーテルあるいは部分エーテル等の有機化合物を用いることができる。具体的には、例えば、グリセリ

ンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等が挙げられる。

5 (9) 可塑剤

可塑剤としては、例えば、トリクレジルフォスフェート、トリキシリルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリエチルフェニルフォスフェート、ジフェニルクレジルフォスフェート、モノフェニルジクレジルフォスフェート、ジフェニルモノキシレニル
10 フォスフェート、モノフェニルジキシレニルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリエチルフォスフェートなどの燐酸トリエステル系可塑剤；フタル酸ジメチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸オクチルデシル、フ
15 タル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル系可塑剤；オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステルなどの脂肪酸一塩基酸エステル系可塑剤；二価アルコールエステル系可塑剤；オキシ酸エステル系可塑剤；などが使用できる。これらの中でも、燐酸トリエステル系可塑剤が好ましく、トリクレジルフォスフェート、トリキ
20 シリルフォスフェートが特に好ましい。

さらに、可塑剤として、常温で液状の炭化水素ポリマーもしくは液状低分子量炭化水素が用いられる。これらの中でも、主鎖の中に炭化水素環を持たない直鎖状または分岐状の液状炭化水素ポリマーが、フィルム表面にブリードアウトするおそれが少ない点で好まし
25 い。液状炭化水素ポリマーの具体例としては、ポリイソブテン、水添ポリブタジエン、水添ポリイソプレン等が挙げられる。液状低分

子量炭化水素の具体例としては、スクアラン（ $C_{30}H_{62}$ 、分子量＝422.8）、流動パラフィン（ホワイトオイル；JIS K 2231に規定されるISO VG10、ISO VG15、ISO VG32、ISO VG68、ISO VG100、VG8、及びVG21など）が挙げられる。

(10) 帯電防止剤

帯電防止剤としては、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールなどの長鎖アルキルアルコール、グリセリンモノステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレートなどの多価アルコールの脂肪酸エステルなどが挙げられる。これらの中でも、ステアリルアルコール、及びベヘニルアルコールが特に好ましい。

(11) 充填剤

充填剤としては、例えば、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などを挙げることができる。

これらの配合剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。その配合割合は、本発明の目的を損なわれない範囲で適宜選択されるが、脂環式構造含有重合体100重量部に対して、通常0.001～5重量部、好ましくは0.01～

1 重量部の範囲である。

4. 結晶性樹脂層

本発明の熱収縮性フィルムは、脂環式構造含有重合体を含有する熱可塑性樹脂材料層を少なくとも有する単層または多層の熱収縮性
5 フィルムである。多層の熱収縮性フィルムの場合には、例えば、結晶性樹脂層を配置することができる。

結晶性樹脂の具体例としては、例えば、ポリエチレン系結晶性樹脂、ポリプロピレン系結晶性樹脂、ポリエステル系結晶性樹脂、ポリアミド系結晶性樹脂、フッ素系結晶性樹脂、及びその他結晶性樹
10 脂を挙げることができる。これらの結晶樹脂の具体例としては、前述のものを挙げることができる。

これらの中でも、熱収縮性フィルムの防湿性、機械強度等のバランスの観点から、ポリエチレン系結晶性樹脂、及びポリプロピレン系結晶性樹脂が好ましい。

15 結晶性樹脂層には、前記の軟質重合体、酸化防止剤、その他の配合剤を含有させることができる。それらの配合割合は、結晶性樹脂100重量部に対して、軟質重合体が、通常0.01~200重量部、好ましくは0.05~100重量部、より好ましくは0.1~50重量部であり、酸化防止剤が、通常0.0001~2.0重量
20 部、好ましくは0.001~1.5重量部、より好ましくは0.01~1.0重量部であり、その他の配合剤が、通常0.001~5重量部、好ましくは0.01~1重量部であり、これらの範囲内において、本発明の目的を損なわないように適宜選択される。

これら軟質重合体、酸化防止剤、その他の配合剤は、それぞれ単
25 独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。軟質重合体と前述の有機過酸化物や架橋促進剤とを併用してもよい。

5. 熱収縮性フィルム

本発明における熱収縮性フィルムとは、脂環式構造含有重合体を含有する熱可塑性樹脂材料層を有する単層または多層の熱収縮性フィルムであり、該熱可塑性樹脂材料層は、少なくとも1軸方向に延伸されている。本発明の熱収縮性フィルムは、脂環式構造含有重合体の ($T_g - 40^\circ\text{C}$) \sim ($T_g + 80^\circ\text{C}$) の範囲の温度雰囲気下に保持した場合、初期の寸法を100とすると、保持後30 \sim 97の範囲に収縮する（すなわち、熱収縮率が3 \sim 70%である）。この熱収縮率は、好ましくは4 \sim 65%、より好ましくは5 \sim 60%である。熱収縮率が上記範囲内にあると、熱収縮性フィルムの被包装体への密着性、フィルムの諸物性が高度にバランスされて好適である。

熱収縮性フィルムの延伸倍率は、特に限定されないが、少なくとも1軸方向に1.5倍以上であることが好ましく、1.5 \sim 10倍がより好ましく、2 \sim 9倍が特に好ましい。また、2軸方向に縦横共に1.5 \sim 10倍の延伸倍率であることがより好ましい。延伸倍率は、2軸方向に2 \sim 9倍であることが特に好ましく、2 \sim 8倍であることが最も好ましい。

本発明の熱収縮性フィルムの厚みは、特に限定されないが、好ましくは1 \sim 100 μm 、より好ましくは2 \sim 50 μm の範囲で適宜選択される。この範囲において厚みを選択することにより、フィルムの熱収縮性と強度との高度なバランスがとれて好適である。

本発明の熱収縮性フィルムは、脂環式構造含有重合体を含有する熱可塑性樹脂材料層以外に、例えば、結晶性樹脂層を配置した多層フィルムであってもよい。この場合の多層の形態は、特に限定されず、2層もしくは3層以上に多層化することができる。

多層の熱収縮性フィルムが3層で構成されている場合には、脂環式構造含有重合体を含有する熱可塑性樹脂材料層の片面に他の樹脂層を2層を配置してもよく、両面に他の樹脂層を各1層配置してもよい。これらの場合、例えば、2つの結晶性樹脂層は、それぞれ同一樹脂からなる層であってもよく、異なる樹脂からなる層であってもよい。また、多層の熱収縮性フィルムは、4層以上の樹脂層で構成されていてもよい。この場合には、例えば、結晶性樹脂層／熱可塑性樹脂材料層／結晶性樹脂層／結晶性樹脂層のような構成が挙げられる。

10 多層の熱収縮性フィルムにおいて、脂環式構造含有重合体を含有する熱可塑性樹脂材料層の合計厚みは、全層厚みを基準として、好ましくは10～90%、より好ましくは15～70%である。熱可塑性樹脂材料層の合計厚みをこの範囲とすることにより、フィルムの防湿性、熱収縮性、及び機械強度を高度にバランスさせることができる。

15 多層の熱収縮性フィルムにおいて、結晶性樹脂層の合計厚みは、特に限定されないが、全層厚みを基準として、好ましくは10～90%、より好ましくは30～80%である。結晶性樹脂層の合計厚みをこの範囲とすることにより、フィルムの防湿性、熱収縮性、及び機械強度を高度にバランスさせることができる。

20 結晶性樹脂層は、単独の結晶性樹脂もしくは2種以上の異なる結晶性樹脂の混合物から構成することができる。結晶性樹脂層は、熱収縮性を充分に発揮させる観点からは、延伸処理を行ったものであることが好ましい。この場合の延伸倍率は、特に限定されないが、少なくとも1軸方向に1.5倍以上、好ましくは2軸方向にそれぞれ1.5～10倍の範囲である。

- 多層の熱収縮性フィルムの場合、各樹脂層間の接着性を高めるために、各樹脂層間に接着剤層を設けることができる。接着剤としては、公知の接着剤を広く用いることができ、例えば、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂（例えば、三菱石油化学工業社製のアドマー、三菱化学社製のモディックなど）、不飽和ポリオレフィンなどの低（非）結晶性軟質重合体、エチレン・アクリル酸エステル・無水マレイン酸 3 元共重合体（例えば、住化シーディーエフ化学製のボンダインなど）、またはこれらを含む接着性樹脂組成物などを用いることができる。
- 5 本発明の熱収縮性フィルムは、熱収縮後の機械的強度及び防湿性に優れている。本発明の熱収縮性フィルムは、熱収縮後のフィルムインパクト保持率が通常 70 % 以上、好ましくは 80 % 以上、より好ましくは 85 % 以上、特に好ましくは 90 % 以上である。フィルムインパクト（測定法は後記）保持率は、熱収縮性フィルムの初期
- 10 値（熱収縮前の値）を F_0 、熱収縮後のフィルムインパクトを F_1 とすると、式 $(F_1 / F_0) \times 100$ により算出される値である。環状オレフィン系樹脂を 2 軸延伸してなる公知の熱収縮性フィルムは、熱収縮後のフィルムインパクトの低下が大きく、フィルムイン
- 15 パクト保持率が 40 ~ 50 % 程度である。
- 20 また、本発明の熱収縮性フィルムは、熱収縮後の透湿度増加率が通常 1.20 以下、好ましくは 1.15 以下、より好ましくは 1.10 以下、特に好ましくは 1.05 以下である。透湿度（測定法は後記）増加率は、熱収縮性フィルムの初期値を T_0 、熱収縮後の透湿度を T_1 とすると、比 T_1 / T_0 で表される値である。環状オレ
- 25 フィン系樹脂を 2 軸延伸してなる公知の熱収縮性フィルムは、熱収縮後の透湿度が大きくなり、透湿度増加率が約 1.3 ~ 2.0 程度

にもなる。

本発明の熱収縮性フィルムは、引張強度（測定法は後記）に優れており、 5 kg f/mm^2 以上、好ましくは 6 kg f/mm^2 以上の引張強度を発揮することができる。

- 5 本発明の熱収縮性フィルムは、熱収縮後のフィルムインパクト保持率が高く、また、熱収縮後の透湿度増加率が低いことにより、熱収縮包装後の内容物（被包装物）の保存安定性を高めることができる。

6. 熱収縮性フィルムの製造方法

- 本発明の熱収縮性フィルムは、脂環式構造含有重合体を含有する
10 熱可塑性樹脂材料を、Tダイ法、インフレーション法、プレス成形法などを利用して、未延伸シートまたはパリソンに成形し、次いで1軸延伸または2軸延伸することにより得ることができる。熱収縮性の観点からは、2軸延伸することが好ましい。

- 未延伸シートやパリソンを1軸または2軸延伸する場合には、未
15 延伸シートをガラス転移温度（ T_g ）以上融点未満の温度に加熱して延伸する方法が採用される。延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、インフレーション法などの一般的に利用されている延伸方法を採用することができる。

- 脂環式構造含有重合体を含有する熱可塑性樹脂材料層のみからな
20 る熱収縮性フィルムを製造する場合は、例えば、Tダイ押出成形法またはインフレーション成形法などを利用して、肉厚が $0.01 \sim 2 \text{ mm}$ 程度の未延伸シートまたはパリソンを作製する。次いで、未延伸シートまたはパリソンを、樹脂のガラス転移温度よりも、 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 高い温度に加熱する。次いで、加
25 熱状態の未延伸シートまたはパリソンを、縦方向または横方向に1軸延伸、あるいは縦方向及び横方向に逐次もしくは同時に2軸延伸

する。延伸倍率は、少なくとも1軸方向に好ましくは1.5～10倍、より好ましくは2～9倍、特に好ましくは2～8倍である。このようにして、1軸または2軸延伸することにより、厚さが通常1～100 μm 、好ましくは2～50 μm 程度の熱収縮性フィルムを製造する。この熱収縮性フィルムは、機械強度と熱収縮性のバランスに優れ好適である。

多層の熱収縮性フィルムを製造する場合には、①脂環式構造含有重合体を含有する熱可塑性樹脂材料からなる未延伸シートと、結晶性樹脂からなる未延伸シートを積層した多層シートを成形した後、延伸処理を行い、多層熱収縮性フィルムを得る方法、②脂環式構造含有重合体を含有する熱可塑性樹脂材料からなる延伸フィルムに対し、結晶性樹脂からなる未延伸または延伸フィルムを積層して、多層熱収縮性フィルムを得る方法などがある。積層方法としては、共押出Tダイ法、共押出インフレーション法、共押出ラミネーション法等の共押出による成形方法；ドライラミネーション等のフィルムラミネーション成形方法；基材樹脂フィルムに対して、積層する樹脂の溶液をコーティングするコーティング成形方法；などの従来より公知の方法を適宜利用することができる。例えば、共押出による成形方法においては、脂環式構造含有重合体を含有する熱可塑性樹脂材料と結晶性樹脂とを熔融状態でシート状に共押出し、次いで、該シートを1軸または2軸延伸することにより、多層熱収縮性フィルムを得ることができる。また、フィルムラミネーション成形方法においては、脂環式構造含有重合体を含有する熱可塑性樹脂材料からなる未延伸シートと、結晶性樹脂からなる未延伸シートとを重ねて加熱加圧して1枚の積層シートを作製し、次いで、該積層シートを1軸または2軸延伸することにより、多層熱収縮性フィルムを得

ることができる。

7. 熱収縮加工法

本発明の熱収縮性フィルムによって、被包装体を収縮包装する方法は特に限定されないが、一般的な方法としては、当該フィルムによって被包装体をラフに包み、次に、熱風トンネル（以下、シュリンクトンネルという）を通して加熱すると、フィルム自体に収縮力があらわれて収縮し、フィルムが被包装体に密着してタイトな包装が行えるような方法が用いられる。

このような熱収縮性フィルムの緊張力によって、多数の製品の一括包装、異形物のランダム包装や一括包装が可能となる。

熱収縮加工に使用する収縮包装機としては、例えば、L型シール式収縮包装機、スリーブ式収縮包装機、四方シール式収縮包装機、収縮横形ピロー包装機などを挙げることができる。熱収縮機に使用するシュリンクトンネルは、収縮フィルムの包装後に必要な加熱装置であり、熱源は主に電気であるが、空気を熱してファンで上下左右の吹き出し口より熱風を吹き、包装体を加熱収縮させる装置である。熱収縮性フィルムの種類、厚み、性能によって大幅な温度変更が必要であり、包装形態によって上下または左右の熱風の吹き出し量の調整も必要となってくるので、汎用型のシュリンクトンネルはこれらすべてが調整可能となっている。

本発明の熱収縮性フィルムまたはこれよりなる包装体には、印刷加工を施してもよい。印刷加工の方法は、特に限定されず、公知の方法を使用すればよく、例えば、凸版印刷、凹版印刷、平板印刷が挙げられ、より具体的にはゴム凸版印刷、ドライオフセット印刷、グラビア印刷、グラビアオフセット印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷等が挙げられる。印刷に適用される印刷インキの種類は、

前記印刷の方法により適宜最適なものを選択すればよく、例えば、凸版インキ、フレキソインキ、ドライオフセットインキ、グラビアインキ、グラビアオフセットインキ、オフセットインキ、スクリーンインキ等が挙げられる。印刷インキは、少なくとも色料（顔料、染料等）、ビヒクル（油脂、樹脂、溶剤との混合物であり、油脂としては、乾性油、半乾性油、不乾性油、加工油等、樹脂としては、一般的な天然樹脂、合成樹脂、溶剤としては炭化水素系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、水系溶剤が挙げられる）、補助剤（コンパウンド類、ドライヤー類、その他分散剤、反応剤、消泡剤等の添加剤）から構成され、印刷される脂環式構造含有重合体の種類、使用目的などに応じて、その組成が適宜選択される。

印刷インキを使用する前に、予め熱収縮性フィルムに対して、インクの密着性を高める目的で表面処理を施しておいてもよく、例えば、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、エンボス加工処理、サンドマット加工処理、梨地加工処理等が挙げられる。熱収縮性フィルムには、熱収縮後に印刷加工を施してもよい。

8. 用途

本発明の熱収縮性フィルムは、熱収縮特性、防湿性、耐薬品性、透明性に優れ、さらには、熱収縮後の性能に優れており、特に熱収縮後の防湿性及び機械強度の低下が著しく小さい。しかも、この熱収縮性フィルムは、これらの特性のバランスにも優れている。このような特性から、本発明の熱収縮性フィルムは、食品、薬品、及び器具、文具、ノートなど雑貨類の保存・運搬用の熱収縮性包装材料；キャップ、栓等の開封防止用シール包装材料；ボトル、容器等の熱収縮性ラベル材料に適している。本発明の熱収縮性フィルムは、各

種シュリンクフィルムとして有用であり、包装後の内容物の視認性、保護性等にも優れている。

実施例

- 5 以下、本発明について、製造例、実施例、及び比較例を挙げて、より具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの例に限定されるものではない。

これらの例において、[部] 及び [%] は、特に断りのない限り重量基準である。各種物性の測定法は、次のとおりである。

- 10 (1) ガラス転移温度 (T_g)

示差走査熱量計 (DSC法) により測定した。

- (2) 重量平均分子量

- 特に記載しない限り、シクロヘキサンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定されるポリイソプレン換算値として測定した。
- 15

- (3) メルトフローレート

JIS K 6719により、温度280℃、荷重2.16 kgfで測定した。

- (4) 引張強度

- 20 熱収縮性フィルムの機械的強度の評価として、JIS K 7127に準拠して引張強度を測定し、以下の基準で評価した。

A : 7 kgf/mm² 以上、

B : 6 kgf/mm² 以上から 7 kgf/mm² 未満、

C : 5 kgf/mm² 以上から 6 kgf/mm² 未満、

- 25 D : 5 kgf/mm² 未満。

- (5) フィルムインパクト (衝撃強度)

熱収縮性フィルムの機械強度の評価として、熱収縮前後のフィルムインパクトを測定した。熱収縮前後のフィルムから各100mm×100mmの試験片を切り取り、東洋精機製フィルムインパクトテスターを用いてフィルムインパクトを測定した。衝撃おもり径は
5 1インチで行った。

熱収縮後のフィルムインパクト保持率(%)は、熱収縮性フィルムの熱収縮前のフィルムインパクトを F_0 、熱収縮後のフィルムインパクトを F_1 とすると、式 $(F_1 / F_0) \times 100$ により算出することができる。

10 (6) 熱収縮特性

熱収縮性フィルムを測定方向の長さ150mm、幅20mmの短冊状に切り出し、長さ方向に100mmの間隔をとれるように、2本の標線を記入した。次いで、その試験片を脂環式構造含有重合体のガラス転移温度(T_g) + 10℃の雰囲気温度に調整したオーブン中に保持して熱収縮させ、その後、前記標線間隔を測定して、収縮前の値を100とした場合の数値として表した。この数値が小さい程、熱収縮性に優れる。
15

(7) 防湿性(透湿度)

金属網袋中に20gの平均粒径2mmの粒状塩化カルシウムを封入したものを、15cm×15cmの有効面積を有するように作成した熱収縮性フィルム試験片2枚をヒートシールすることにより包装密閉した。作成した包装試験袋体を相対湿度90%、温度40℃の雰囲気下に一週間放置し、その間の重量増加を単位時間×単位面積当たりとして算出して、透湿度(単位= $g/m^2 \cdot hr$)とした。
20
25 重量増加が少ない程、防湿性に優れる。上記試験を熱収縮性フィルムの熱収縮前後の試験片について行なった。評価の値はそれぞれ5

回の試験の平均値として算出したものとした。

透湿度増加率は、熱収縮性フィルムの熱収縮前の透湿度を T_0 、熱収縮後の透湿度を T_1 とすると、比 T_1 / T_0 で表される。

[製造例 1]

- 5 窒素雰囲気下、脱水したシクロヘキサン 500 部に、1-ヘキセン 0.55 部、ジブチルエーテル 0.11 部、トリイソブチルアルミニウム 0.22 部を室温で反応器に入れ混合した後、45℃に保ちながら、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカ-3-エン（以下、DCP と略す）200 部、六塩化タングステン 0.70%トルエン溶液 30 部を2時間かけて連続的に添加し、開環重合した。

- 得られた重合反応液を耐圧の水素化反応器に移送し、珪藻土担持ニッケル触媒（日産ガードラー社製 G-96D、ニッケル担持率 = 58 重量%）10 部、及びシクロヘキサン 200 部を加え、150℃、水素圧 45 kgf/cm² で8時間反応させた。この溶液を、珪藻土をろ過助剤としてステンレス製金網をそなえたろ過器によりろ過し、触媒を除去した。得られた反応溶液を 3000 部のイソプロピルアルコール中に攪拌下に注いで水素添加物を沈殿させ、ろ別して回収した。さらに、アセトン 500 部で洗浄した後、1 torr 以下、100℃に設定した減圧乾燥器中で48時間乾燥し、開環重合体水素添加物 190 部を得た。

このようにして得られた開環重合体水素添加物（ポリマー A₁）は、主鎖水素添加率 99.9%、重量平均分子量 38,000、ガラス転移温度 97℃、メルトフロレート 21 g/10 min であった。

25 [製造例 2]

DCP 200 部に代えて、DCP 170 部とビシクロ[2.2.

1] ヘプト-2-エン（以下、NBと略す）30部とを用いた以外は、製造例1と同様の方法によって開環重合体水素添加物190部を得た。

このようにして得られた開環重合体水素添加物（ポリマーA₂）
5 は、主鎖水素添加率99.9%、重量平均分子量37,000、ガラス転移温度80℃、メルトフローレート21g/10minであった。

[製造例3]

NB30重量部に代えて、5-エチル-ビシクロ[2.2.1]
10 ヘプト-2-エン（以下、ENBと略す）30重量部を用いた以外は、製造例2と同様の方法によって開環重合体水素添加物190部を得た。

このようにして得られた開環重合体水素添加物（ポリマーA₃）
は、主鎖水素添加率99.9%、重量平均分子量37,500、ガ
15 ラス転移温度81℃、メルトフローレート20g/10minであ
った。

[製造例4]

DCP200重量部に代えて、8-エチル-テトラシクロ[4.
4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン（以下、ETCDと略
20 す）130部とNB70部とを用いた以外は、製造例1と同様の方
法によって開環重合体水素添加物190部を得た。

このようにして得られた開環重合体水素添加物（ポリマーA₄）
は、主鎖水素添加率99.9%、重量平均分子量39,000、ガ
ラス転移温度85℃、メルトフローレート20g/10minであ
25 った。

[製造例5]

E T C D 1 7 0 部と N B 3 0 部を用いた以外は、製造例 4 と同様の方法によって開環重合体水素添加物 1 9 0 部を得た。

このようにして得られた開環重合体水素添加物（ポリマー A₅）は、主鎖水素添加率 9 9 . 9 %、重量平均分子量 3 9 , 5 0 0、ガラス転移温度 1 1 8 °C、メルトフローレート 1 9 g / 1 0 m i n であった。

[製造例 6]

E T C D 1 9 0 部と N B 1 0 部を用いた以外は、製造例 4 と同様の方法によって開環重合体水素添加物 1 9 0 部を得た。

10 このようにして得られた開環重合体水素添加物（ポリマー C₁）は、主鎖水素添加率 9 9 . 9 %、重量平均分子量 3 8 , 5 0 0、ガラス転移温度 1 3 3 °C、メルトフローレート 2 0 g / 1 0 m i n であった。

[製造例 7]

15 E T C D 2 0 0 部を用いた以外は、製造例 4 と同様の方法によって開環重合体水素添加物 1 9 0 部を得た。

このようにして得られた開環重合体水素添加物（ポリマー C₂）は、主鎖水素添加率 9 9 . 9 %、重量平均分子量 3 8 , 5 0 0、ガラス転移温度 1 4 1 °C、メルトフローレート 2 0 g / 1 0 m i n であった。

[製造例 8]

モノマーとしてテトラシクロドデセン（T C D）のシクロヘキサン溶液と、重合触媒として、V O (O · C₂H₅) C l₂ のシクロヘキサン系溶液、及びエチルアルミニウムセキスクロリド [A l (C₂H₅) 1 . 5 C l 1 . 5] のシクロヘキサン溶液を、それぞれ重合器内に連続的に供給し、同時に、重合系にバブリング管を用いてエチレ

ンを供給して重合反応を行った。重合反応によって生成する共重合体の重合溶液を重合器上部から連続的に抜き出した。この抜き出した重合液に、シクロヘキサン／イソプロピルアルコール（１：１）混合液を添加して重合反応を停止させた。その後、水 1 m³ に対し
5 濃塩酸 5 リットルを添加した水溶液と 1：1 の割合で強攪拌下に接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置したのち、水相を分離除去し、さらに水洗を 2 回行い、重合液相を精製分離した。

次いで、精製分離された重合液を 3 倍量のアセトンと強攪拌下で
10 接触させ、共重合体を析出させた後、固体部（共重合体）を濾過により採取し、アセトンで十分に洗浄した。さらに、ポリマー中に存在する未反応のモノマーを抽出するため、この固体部を 40 kg / m³ となるようにアセトン中に投入した後、60℃で 2 時間の条件で抽出操作を行った。抽出処理後、固体部を濾過により採取し、窒
15 素流通下、130℃、350 mmHg で 12 時間乾燥しエチレン・TCD 共重合体を得た。

このようにして得られたエチレン・TCD 共重合体（ポリマー C₃）は、エチレン／TCD = 68 / 32（mol %）、重量平均分子量 81,000、ガラス転移温度 80℃であった。

20 [製造例 9]

常温、窒素気流下で、シクロヘキサン 258 リットルを装入した反応容器に、NB 及びトリイソブチルアルミニウムを添加し、続いて、攪拌しながら、常圧でエチレンを流通させて系内をエチレン雰囲気とした。その後、エチレンにて反応容器内を加圧し、予め用意
25 したイソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリド及びメチルアルモキサンを含むトルエン溶液

を系内に添加することによって、エチレンとNBの共重合反応を連続的に行った。60分後、重合反応をイソプロピルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、この溶液を、製造例8と同様に処理し、乾燥したエチレン・NB共重合体を得た。

このようにして得られたエチレン・NB共重合体（ポリマーC₄）は、エチレン/NB=64/36（mol%）、重量平均分子量95,000、ガラス転移温度81℃であった。

[実施例1]

製造例1で得られた開環重合体水素添加物（ポリマーA₁）100部に、酸化防止剤としてチバガイギー社製イルガノックス1010（ペンタエリトリールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕）を0.2部添加し、2軸押出機（東芝機械社製TEM-35B、スクリュー径37mm、L/D=32、スクリュー回転数250rpm、樹脂温度240℃、フィードレート10kg/時間）で混練し、押し出し、ペレット化した。

得られたペレットを、65mmφのスクリューを備えた樹脂熔融混練機を有するTダイ式フィルム熔融押出成形機を使用し、熔融樹脂温度220℃、Tダイ幅500mmの成形条件にて、厚さ150μmのシートを押出成形した。得られた500mm×1000mm×100μmサイズのシートについて、雰囲気温度120℃において縦2.5倍、横4.0倍に2軸延伸し、厚さ15μmの熱収縮性フィルムを製造した。

このようにして得られた熱収縮性フィルムの初期特性として、引張強度、フィルムインパクト、透湿度を評価した。さらに、熱収縮

特性、熱収縮後の透湿度とその増加率、フィルムインパクトとその保持率を測定した。結果を表 1 ～ 2 に示す。

〔実施例 2〕

ペレット化の際に、開環重合体水素添加物（ポリマー A₁） 10
5 0 部に、軟質重合体としてスチレン・エチレン・ブチレン・スチレン・ブロック共重合体（SEBS：旭化成社製タフテック H1051G） 20 部を添加した以外は、実施例 1 同様にして熱収縮性フィルムを製造して評価した。結果を表 1 ～ 2 に示す。

〔実施例 3〕

10 製造例 2 で得られた開環重合体水素添加物（ポリマー A₂）を用い、延伸時の雰囲気温度を 110℃に変更した以外は、実施例 1 同様にして熱収縮性フィルムを製造して評価した。結果を表 1 ～ 2 に示す。

〔実施例 4〕

15 製造例 2 で得られた開環重合体水素添加物（ポリマー A₂）を用いた以外は、実施例 2 同様にして熱収縮性フィルムを製造して評価した。評価結果を表 1 ～ 2 に示す。

〔実施例 5〕

20 製造例 3 で得られた開環重合体水素添加物（ポリマー A₃）を用いた以外は、実施例 1 同様にして熱収縮性フィルムを製造して評価した。結果を表 1 ～ 2 に示す。

〔実施例 6〕

製造例 4 で得られた開環重合体水素添加物（ポリマー A₄）を用いた以外は、実施例 1 同様にして熱収縮性フィルムを製造して評価
25 した。結果を表 1 ～ 2 に示す。

〔実施例 7〕

製造例 5 で得られた開環重合体水素添加物（ポリマー A₅）を用い、延伸時の雰囲気温度を 125℃に変更した以外は、実施例 1 同様にして熱収縮性フィルムを製造して評価した。結果を表 1～2 に示す。

5 〔実施例 8〕

製造例 5 で得られた開環重合体水素添加物（ポリマー A₅）を用い、延伸時の雰囲気温度を 125℃に変更した以外は、実施例 2 同様にして熱収縮性フィルムを製造して評価した。結果を表 1～2 に示す。

10 〔実施例 9〕

製造例 1 で得られたペレットと、ポリプロピレン（結晶化度 30%、融点 160℃）に対して実施例 1 にて使用したものと同様の配合剤を同量添加して製造したペレットとを用い、65mmφのスクリーを備えた樹脂溶融混練機 2 基からなる 2 層型 T ダイ式フィルム溶融押出成形機を使用して、それぞれのペレットを別々の樹脂溶融混練機に供給し、溶融樹脂温度 230℃、T ダイの幅 500mm の成形条件にて、厚さ 150μm のシートを押出成形し、得られた 500mm×1000mm×100μm サイズのシートについて、雰囲気温度 120℃において、縦 2.5 倍、横 4.0 倍に 2 軸延伸して厚さ 15μm（脂環式構造含有重合体層 10μm／ポリプロピレン層 5μm）の熱収縮性フィルムを製造した。結果を表 1～2 に示す。

〔比較例 1〕

製造例 6 で得られた開環重合体水素添加物（ポリマー C₁）を用い、延伸時の雰囲気温度を 160℃に変更した以外は、実施例 1 同様にして熱収縮性フィルムを製造して評価した。結果を表 1～2 に示す。

〔比較例 2〕

製造例 7 で得られた開環重合体水素添加物（ポリマー C₂）を用い、延伸時の雰囲気温度を 160℃に変更した以外は、実施例 1 同様にして熱収縮性フィルムを製造して評価した。結果を表 1～2 に示す。

〔比較例 3〕

製造例 8 で得られたエチレン・TCD 共重合体（ポリマー C₃）を用い、延伸時の雰囲気温度を 110℃に変更した以外は、実施例 1 同様にして熱収縮性フィルムを製造して評価した。結果を表 1～2 に示す。

〔比較例 4〕

製造例 9 で得られたエチレン・NB 共重合体（ポリマー C₄）を用い、延伸時の雰囲気温度を 110℃に変更した以外は、実施例 1 同様にして熱収縮性フィルムを製造して評価した。結果を表 1～2 に示す。

表 1

	熱可塑性樹脂材料					
	脂環式構造含有重合体				酸 化 防止剤 (イルガノックス#1010) (部)	軟 質 重合体 (SEBS) (部)
	種 類	ノルボルナン環を有しない繰り返し単位の割合 (重量%)	ガラス 転移温 度 (Tg) (°C)	重量平 均分子 量 (Mw)		
実施例 1	ポリマ-A ₁	100	97	38,000	0.2	-
実施例 2	ポリマ-A ₁	100	97	38,000	0.2	20
実施例 3	ポリマ-A ₂	100	80	37,000	0.2	-
実施例 4	ポリマ-A ₂	100	80	37,000	0.2	20
実施例 5	ポリマ-A ₃	100	81	37,500	0.2	-
実施例 6	ポリマ-A ₄	35	85	39,000	0.2	-
実施例 7	ポリマ-A ₅	15	118	39,500	0.2	-
実施例 8	ポリマ-A ₅	15	118	39,500	0.2	20
実施例 9	ポリマ-A ₁	100	97	38,000	0.2	-
比較例 1	ポリマ-C ₁	5	133	38,500	0.2	-
比較例 2	ポリマ-C ₂	0	80	81,000	0.2	-
比較例 3	ポリマ-C ₃	0	81	95,000	0.2	-
比較例 4	ポリマ-C ₄	0	141	38,500	0.2	-

表 2

熱収縮性フィルム (延伸倍率=2.5×4.0)										
	結晶 性樹 脂層	熱収縮前物性			熱収縮率 (%)	熱収縮後物性				
		引張強度 (kgf/mm ²)	フィルムバット (kg・cm/cm)	透湿度 (g/m ² ・hr)		フィルムバット		透湿度		
						(kg・cm/cm)	保持率 (%)	(g/m ² ・hr)	増加率	
実施例 1	-	A	450	11.2	43	425	94	11.7	1.04	
実施例 2	-	C	5600	12.5	42	5300	94	13.0	1.04	
実施例 3	-	A	430	11.8	44	410	95	12.3	1.04	
実施例 4	-	C	5400	13.0	41	5200	96	13.2	1.01	
実施例 5	-	A	450	11.7	43	420	93	12.0	1.02	
実施例 6	-	A	430	11.5	43	390	90	11.9	1.03	
実施例 7	-	B	410	12.0	36	380	92	12.4	1.03	
実施例 8	-	B	5000	14.0	35	4800	96	14.3	1.02	
実施例 9	PP	C	480	11.5	44	450	93	12.5	1.08	
比較例 1	-	D	350	12.5	33	150	42	16.0	1.28	
比較例 2	-	D	250	12.6	45	120	48	21.4	1.69	
比較例 3	-	D	230	12.7	45	130	56	23.8	1.87	
比較例 4	-	D	310	12.5	31	130	41	17.5	1.40	

以上の結果から、本発明の熱収縮性フィルムは、比較例の熱収縮性フィルムに比較して、初期の防湿性、引張強度、フィルムインパクトに優れ、さらには、熱収縮後の防湿性とフィルムインパクトなどの特性の低下が著しく小さいことが確認できた。

5

産業上の利用可能性

本発明によれば、熱収縮性、機械的強度（引張強度、フィルムインパクト）、及び防湿性に優れた単層または多層の熱収縮性フィルムが提供される。本発明の熱収縮性フィルムは、熱収縮後のフィルムインパクト及び防湿性の低下が顕著に抑制されている。本発明によれば、このような優れた諸特性を示す熱収縮フィルムを用いて熱収縮包装した包装体が提供される。

本発明の熱収縮性フィルムは、食品、薬品、雑貨類の保存・運搬用の熱収縮性包装材料、キャップ、栓等の開封防止用シール包装材料、ボトル、容器等の熱収縮性ラベル材料などに適している。

15

請求の範囲

1. 単層または多層の熱収縮性フィルムにおいて、脂環式構造からなる繰り返し単位(a)を有し、該繰り返し単位(a)中のノルボルナン環構造を有しない環構造の繰り返し単位(b)の割合が10重量%以上である脂環式構造含有重合体(A)を含有する熱可塑性樹脂材料層を有することを特徴とする熱収縮性フィルム。
5
2. 熱可塑性樹脂材料層が、脂環式構造含有重合体(A)に加えて、軟質重合体(B)を更に含有する樹脂組成物層である請求項1記載の熱収縮性フィルム。
10
3. 少なくとも1層の熱可塑性樹脂材料層に加えて、少なくとも1層の結晶性樹脂層を更に有する多層の熱収縮性フィルムである請求項1記載の熱収縮性フィルム。
15
4. 少なくとも1軸方向に1.5倍以上の延伸倍率で延伸されたフィルムである請求項1記載の熱収縮性フィルム。
5. 縦横にそれぞれ1.5～10倍の延伸倍率で2軸延伸されたフィルムである請求項4記載の熱収縮性フィルム。
20
6. 熱収縮後のフィルムインパクト保持率が70%以上で、かつ、熱収縮後の透湿度増加率が1.20以下である請求項1記載の熱収縮性フィルム。
25

7. 脂環式構造含有重合体(A)のガラス転移温度より40℃低い温度から80℃高い温度までの範囲[(T_g-40℃)・(T_g+80℃)]の雰囲気中に保持した場合の熱収縮率が3~70%である請求項1記載の熱収縮性フィルム。

5

8. 厚みが1~100μmである請求項1記載の熱収縮性フィルム。

9. 脂環式構造含有重合体(A)の重量平均分子量が5,000~500,000、ガラス転移温度が50~300℃、及びJIS-K6719に従って、温度280℃、荷重2.16kgで測定したメルトフローレートが0.5~150g/10minである請求項1記載の熱収縮性フィルム。

10 10. 脂環式構造含有重合体(A)中の脂環式構造からなる繰り返し単位(a)の割合が50重量%以上である請求項1記載の熱収縮性多層フィルム。

11. 脂環式構造含有重合体(A)が、熱可塑性ノルボルネン系樹脂である請求項1記載の熱収縮性フィルム。

12. 熱可塑性ノルボルネン系樹脂が、ノルボルネン系モノマーの開環(共)重合体の水素添加物である請求項11記載の熱収縮性フィルム。

25

13. ノルボルナン環構造を有しない環構造の繰り返し単位(b)

が、ノルボルネン類、ジシクロペンタジエン類、メタノテトラヒドロフルオレン類、及びメタノヘキサヒドロアントラセン類からなる群より選ばれる少なくとも1種のノルボルネン系モノマーの開環
(共)重合に由来する繰返し単位である請求項1記載の熱収縮
5 性フィルム。

14. 脂環式構造含有重合体(A)が、ジシクロペンタジエン類の開環重合体の水素添加物である請求項1記載の熱収縮性フィルム。
10

15. 脂環式構造含有重合体(A)が、ノルボルネン類とジシクロペンタジエン類との開環共重合体の水素添加物である請求項1記載の熱収縮性フィルム。

16. 脂環式構造含有重合体(A)が、ノルボルネン類とテトラシクロドデセン類との開環共重合体の水素添加物である請求項1記載の熱収縮性フィルム。
15

17. 軟質重合体(B)が、30℃以下のガラス転移温度を有する重合体である請求項2記載の熱収縮性フィルム。
20

18. 結晶性樹脂が、ポリエチレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種のポリオレフィン系樹脂である請求項3記載の熱収縮性フィルム。
25

19. 熱収縮性フィルムが多層の熱収縮性フィルムであって、

脂環式構造含有重合体(A)を含有する熱可塑性樹脂材料層の厚みの割合が全層厚みに対して10～90%である請求項1記載の熱収縮性フィルム。

- 5 20. 前記いずれか1項に記載の熱収縮性フィルムにより被包装体を熱収縮包装してなる包装体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J5/18, C08G61/08, B32B27/00, B29C61/06, B29C55/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J5/18, C08G61/08, B32B27/00, B29C61/06, B29C55/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-165357, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 25 June, 1996 (25.06.96), entire description (Family: none)	1-20
Y	JP, 8-267679, A (Kohjin Co., Ltd.), 15 October, 1996 (15.10.96), entire description (Family: none)	1-20
Y	JP, 8-41178, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 13 February, 1996 (13.02.96), entire description (Family: none)	1-20
A	EP, 838293, A2 (HOECHST AG, TICONA GMBH), 29 April, 1998 (29.04.98), entire description & JP, 10-168201, A & DE, 19644675, A1 & CA, 2219156, A	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 February, 2000 (14.02.00)

Date of mailing of the international search report
22 February, 2000 (22.02.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08J5/18, C08G61/08, B32B27/00, B29C61/06, B29C55/12		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08J5/18, C08G61/08, B32B27/00, B29C61/06, B29C55/12		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 8-165357, A (三井石油化学工業株式会社) 25. 6月. 1996 (25. 06. 96), 全明細書 (ファミリーなし)	1-20
Y	JP, 8-267679, A (株式会社興人) 15. 10月. 1996 (15. 10. 96), 全明細書 (ファミリーなし)	1-20
Y	JP, 8-41178, A (日本ゼオン株式会社) 13. 2月. 1996 (13. 02. 96), 全明細書 (ファミリーなし)	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14. 02. 00		国際調査報告の発送日 22. 02. 00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 三谷 祥子 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 838293, A2 (HOECHST AG, TICONA GMBH) 29. 4月. 1998 (29. 04. 98), 全明細書 & JP, 10-168201, A & DE, 19644675, A1 & CA, 2219156, A	1-20